

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3942184 A1

21 Aktenzeichen: P 39 42 184.8
22 Anmeldetag: 20. 12. 89
43 Offenlegungstag: 21. 6. 90

51 Int. Cl. 5:
C08F 2/28

C 08 F 8/00
C 08 J 3/24
G 03 F 7/027
// C08F 8/08,20/00,
12/00,36/00,18/00,
C08J 3/28,H05K 3/06

DE 3942184 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
20.12.88 JP 321651/88

71 Anmelder:
Toyo Ink Mfg. Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:
Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys.,
Pat.-Anwälte; Nielsen, F., Dr., Rechtsanw., 8000
München

72 Erfinder:
Fukuchi, Yoshihisa, Toda, Saitama, JP

54 Verfahren zur Herstellung von reaktivem Mikrogel und Harzmasse, die das Mikrogel enthält

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von reaktiven Mikro-
gelen mit funktionellen Gruppen auf einer Oberfläche jedes
der feinen Mikrogeleilchen beschrieben, das dadurch ge-
kennzeichnet ist, daß man feine Mikrogeleilchen (A), die
aus einem Monomeren mit einer polymerisierbaren Dop-
pelbindung unter Verwendung einer Verbindung, die ein
quaternäres Ammoniumsalz enthält, als Emulgator durch
Emulsionspolymerisation synthetisiert worden sind, mit ei-
ner Verbindung (B), die im Molekül eine Epoxygruppe, die
mit dem quaternären Ammoniumsalz reagiert, und minde-
stens eine andere reaktive funktionelle Gruppe als die
Epoxygruppe enthält, umsetzt.

DE 3942184 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reaktiven Mikrogelen mit einer reaktiven Gruppe, wie einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, Hydroxylgruppe, Carboxylgruppe oder dergleichen, und eine Harzmasse, die die reaktiven Mikrogele enthält. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von reaktiven Mikrogelen, die zur Verbesserung von Eigenschaften, wie Photosensibilität, Wasserbeständigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit usw., beitragen, ein Verfahren zur Herstellung von reaktiven Mikrogelen, die als hochauflösendes, hochreaktives Abdeckmaterial zur Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten, Druckmaschinenplatten, Halbleiterelementen usw. geeignet sind, eine Überzugsmasse, Druckfarbe und ein reaktives Additiv und eine Harzmasse, die die Mikrogele enthält.

Mikrogele sind gelierte oder vernetzte Polymerteilchen mit etwa kolloidaler Größe, zum Beispiel einem Durchmesser von 0,001 bis 10 µm, und im allgemeinen haben sie jüngst als neues, durch Emulsionspolymerisation synthetisiertes Polymermaterial Aufmerksamkeit erweckt. Insbesondere, seit W. Funke 1975 Mikrogele mit einer reaktiven Gruppe auf der Oberfläche synthetisierte, erweckten die Mikrogele bemerkenswerte Aufmerksamkeit, und viele Polymerforscher haben darüber Untersuchungen angestellt [W. Obrecht, U. Seitz, W. Funke, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. Prepr. 16(1), 149 (1975)]. Bei dem Verfahren nach Funke wurden die Mikrogele synthetisiert, indem man ein Monomeres mit mindestens zwei Doppelbindungen unter milden Bedingungen emulsionspolymerisierte und die nichtumgesetzten Doppelbindungen auf der Oberfläche mit einem weiteren Reagens modifizierte, um sie in verschiedene reaktive funktionelle Gruppen umzuwandeln. Beispielsweise wurden Verfahren zur Umwandlung in eine Hydroxylgruppe mit Boran, in eine Halogengruppe mit Wasserstoffhalogenid, in eine Carboxylgruppe mit Ozon und dergleichen vorgeschlagen. Da die Reaktionen bei diesem Verfahren jedoch nicht in einem wäßrigen System stattfinden, müssen die Mikrogele von einer wäßrigen Dispersion abgetrennt, gereinigt, getrocknet und anschließend mit verschiedenen Reagentien unter Dispersion in einem organischen Lösungsmittel, wie DMF, Pyridin usw., umgesetzt werden, wobei eine reaktive funktionelle Gruppe eingeführt wird. Daher sind diese Verfahren mit zu viel Zeit und sehr hohen Kosten verbunden, und die Verwendung von Mikrogelen als ein industrielles Material ist daher beschränkt. Yamazaki et. al. unternahmen einen Versuch, reaktive Mikrogele in einem Einstufenverfahren zu synthetisieren [Yamazaki, Hattori, Hyomen (Surface) 1987, 25, 86].

Die funktionellen Gruppen, die gemäß obiger Reaktion eingeführt werden können, sind jedoch extrem beschränkt in ihrer Art, und da funktionelle Gruppen mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung infolge eines radikalischen Angriffs in der Emulsionspolymerisation reagieren, war es insbesondere schwierig, reaktive Mikrogele mit einer Doppelbindung zu synthetisieren.

Azuma (japanische offengelegte Patentanmeldung Nr. 80 942/1989) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von photosensitiven Mikrogeleilchen mit einer Struktur, in der ein Zimtsäureester auf der Oberfläche jedes der Mikrogeleilchen gebildet wird, wobei man Mikrogeleilchen auf der Basis von (Meth)acrylat, die sich in einem wäßrigen Medium gebildet haben, aus dem wäßrigen Medium abtrennt und sie anschließend mit Zimtsäure oder einem Derivat davon in einem organischen Lösungsmittel umsetzt. Bei diesem Verfahren tritt jedoch ein Problem auf, nämlich, daß die Isolierung der Mikrogeleilchen aus dem wäßrigen Medium kompliziert ist. Ein weiteres Problem ist, daß das organische Lösungsmittel für die Veresterung teuer ist.

Es ist die Aufgabe dieser Erfindung, ein neues Verfahren zur Herstellung von reaktiven Mikrogelen mit einer reaktiven funktionellen Gruppe auf der Oberfläche zur Verfügung zu stellen.

Weiterhin soll erfindungsgemäß ein neues Verfahren zur Herstellung von reaktiven Mikrogelen zur Verfügung gestellt werden, wodurch es möglich wird, verschiedene funktionelle Gruppen quantitativ zu befestigen.

Weiterhin soll erfindungsgemäß ein neues Verfahren zur Herstellung von reaktiven Mikrogelen zur Verfügung gestellt werden, wodurch es möglich wird, reaktive funktionelle Gruppen an feine Mikrogeleilchen, die durch Emulsionspolymerisation in einem wäßrigen Medium gebildet wurden, ohne Abtrennung der feinen Mikrogeleilchen aus dem wäßrigen Medium zu befestigen.

Weiterhin soll erfindungsgemäß eine neue härtbare Harzmasse, die reaktive Mikrogele enthält, zur Verfügung gestellt werden.

Ferner soll weiterhin erfindungsgemäß eine neue photo- oder hitzehärtbare Harzmasse, die reaktive Mikrogele enthält, zur Verfügung gestellt werden.

Weiterhin soll erfindungsgemäß eine neue wasserlösliche, photohärtbare Harzmasse zur Verfügung gestellt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man feine Mikrogeleilchen (A), die aus einem Monomeren mit einer polymerisierbaren Doppelbindung unter Verwendung einer Verbindung, die ein quaternäres Ammoniumsalz enthält, als Emulgator durch Emulsionspolymerisation synthetisiert worden sind, mit einer Verbindung (B), die im Molekül eine Epoxygruppe, die mit dem quaternären Ammoniumsalz reagiert, und mindestens eine andere reaktive funktionelle Gruppe als die Epoxygruppe enthält, umsetzt.

Durch die Erfindung wird weiterhin eine härtbare Harzmasse, die die obigen reaktiven Mikrogele und ein Harz enthält, bereitgestellt.

Es wurde nun eine Additionsreaktion gefunden, die sogar in Wasser stattfindet, und die Verwendung dieser Entdeckung führte zur Erfindung eines Verfahrens zum quantitativen Binden einer funktionellen Gruppe außer einer Epoxygruppe, zum Beispiel einer ungesättigten Doppelbindung, Hydroxylgruppe, Carboxylgruppe usw., ohne feine Mikrogeleilchen aus einer wäßrigen Dispersion zu isolieren.

Erfindungsgemäß monofunktionelle Monomere mit einer polymerisierbaren Doppelbindung zur Synthese der feinen Mikrogeleilchen (A) sind beispielsweise:

a) (Meth)acrylverbindungen:

C₁—C₁₈-Alkylester von (Meth)acrylsäure, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat usw.; Glycidyl(meth)acrylat; C₂—C₈-Alkenylester von (Meth)acrylsäuren, wie Allyl(meth)acrylat usw.; C₂—C₈-Hydroxyalkylester von (Meth)acrylsäuren, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat usw.; C₃—C₁₉-Hydroxyalkenylester von (Meth)acrylsäuren, wie Allyloxyethylacrylat usw.; (Meth)acrylsäure.

b) Vinylaromatische Verbindungen:

Styrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol usw.

c) Andere Verbindungen:

(Meth)acrylnitril, Methylisopropenylketon, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylpivalat usw.

Polyfunktionelle Monomere mit zwei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, geeignet zur dreidimensionalen Vernetzung innerhalb jedes der feinen Mikrogeleilchen (A) sind beispielsweise:

a) (Meth)acrylverbindungen:

Tri(meth)acrylester von Trimethylolpropan, Di(meth)acrylester von Glykolen, Di(meth)acrylester von Polyol, Di(meth)acrylester von Polyurethan, Di(meth)acrylester von Polyester usw.

b) Polyolefinverbindungen:

Butadien, Isopren, Chloropren, Divinylbenzol, Diallylphthalat usw.

Diese ungesättigten Monomeren mit polymerisierbaren Doppelbindungen werden geeigneterweise, je nach ihren physikalischen Eigenschaften, ausgewählt, und sie können allein oder in Kombination verwendet werden.

Das Molverhältnis zwischen den monofunktionellen Monomeren und den verwendeten polyfunktionellen Monomeren beträgt üblicherweise 100 : 0,1 ~ 50, bevorzugt 100 : 0,1 ~ 10, wobei der Grad der dreidimensionalen Vernetzung innerhalb jedes der feinen Mikrogeleilchen geeigneterweise kontrolliert wird.

Erfindungsgemäß ist jedoch die Verwendung eines polyfunktionellen Monomeren nicht wesentlich. Das heißt, ein reaktiver Emulgator kann erfindungsgemäß als Emulgator verwendet werden, und die Verwendung eines reaktiven Emulgators kann dreidimensionale Vernetzung innerhalb jedes der feinen Mikrogeleilchen (A) bewirken.

Die Verbindung, die die quaternäre Ammoniumsalzgruppierung enthält und als Emulgator zur Synthese der feinen Mikrogeleilchen (A) geeignet ist, wird aus Verbindungen mit Emulgatorfunktion ausgewählt, und im allgemeinen werden Verbindungen, deren tertiäre Aminogruppe zu einem quaternären Ammoniumsalz mit Säure neutralisiert ist, verwendet.

Als Emulgatoren mit einem niedrigen Molekulargewicht kann man möglicherweise solche nennen, die durch Neutralisierung von reaktiven Monomeren mit einer Aminogruppe, d. h. tertiäre Amine — Beispiele dafür sind unten angegeben — zu quaternären Ammoniumsalzen mit einer Säure, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, (Meth)acrylsäure usw., erhalten wurden:

C₆—C₂₀-Alkyl- und Alkenyl-tert-amine von Dimethylaurylamin, Dimethylmyristylamin, Dimethylpalmitylamin, Dimethylstearylamin, Diethylaurylamin, Diethylmyristylamin, Diethylpalmitylamin, Diethylstearylamin usw.; 2,2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, 2,2-Diethylaminoethyl(meth)acrylat usw.

Ferner kann man als Polymer-Emulgatoren solche nennen, die durch Copolymerisierung einer Verbindung mit einer Aminogruppe, wie 2,2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, 2,2-Diethylaminoethyl(meth)acrylat usw., mit mindestens einer der folgenden weiteren Verbindungen, zum Beispiel einem Vinyl-Monomeren und anschließende Neutralisation des entstandenen Copolymeren mit einer Säure zur Umwandlung in ein quaternäres Ammoniumsalz erhalten worden sind:

C₁—C₁₈-Alkylester von (Meth)acrylaten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat usw.; Glycidyl(meth)acrylat; C₂—C₈-Alkenylester von (Meth)acrylaten, wie Allyl(meth)acrylat usw.; C₂—C₈-Hydroxyalkylester von (Meth)acrylaten, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat usw.; C₃—C₁₉-Alkenyloxyalkylester von (Meth)acrylaten, wie Allyloxyethyl(meth)acrylat usw.; (Meth)acrylsäure usw.

Ferner schließen Beispiele für die Emulgatoren solche Verbindungen ein, die durch Neutralisation von Aminogruppen-haltigen Polymeren, zum Beispiel natürlichen Polymeren, wie Chitosan usw., oder synthetischen Polymeren, wie Polyethylenimin usw., mit einer Säure zur Umwandlung in quaternäre Ammoniumsalze erhalten worden sind.

Diese hochmolekularen Emulgatoren können ohne Veränderung verwendet werden oder nach Einführung von polymerisierbaren Doppelbindungen durch Reaktion eines Teils ihrer quaternären Ammoniumsalzgruppen mit einer Verbindung, die eine Epoxygruppe, wie Glycidyl(meth)acrylat usw. enthält, und einem quaternären Ammoniumsalz.

- 5 Die obigen hochmolekularen Emulgatoren dienen auch dazu, den Grad der Wasserlöslichkeit zu kontrollieren. Diese Emulgatoren werden in einer Menge von 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Monomere mit einer polymerisierbaren Doppelbindung, verwendet, und die Temperatur zur Emulsionspolymerisation liegt zwischen 50 und 95°C, bevorzugt zwischen 65 und 80°C. Die Emulsionspolymerisation wird unter solchen Bedingungen durchgeführt, daß der Feststoffgehalt des Monomeren und des Emulgators insgesamt 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, beträgt. Die erfindungsgemäßen feinen Mikrogeleilchen, die durch Emulsionspolymerisation hergestellt wurden, haben üblicherweise einen Durchmesser von 10 bis 200 nm, gemessen nach dem optischen Streuverfahren.

- Eine quaternäre Ammoniumsalzgruppe, die auf jedem der feinen Mikrogeleilchen (A), die wie oben gebildet wurden, vorhanden ist, und die Verbindung (B), die im Molekül eine Epoxygruppe und mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe außer der Epoxygruppe besitzt, werden umgesetzt, um die reaktive funktionelle Gruppe auf die Oberfläche jedes der feinen Mikrogeleilchen zu übertragen. Beispiele für die Verbindung (B) schließen Epoxyverbindungen mit einer ungesättigten Doppelbindung, wie Glycidyl(meth)acrylat, N-Glycidyl(meth)acrylamid, Glycidylallylether, 1,2-Epoxy-5-hexen usw., Epoxyverbindungen mit einer Hydroxylgruppe, wie Glycidol usw., Epoxyverbindungen mit einer Carboxylgruppe, wie Epoxysuccinat usw., und dergleichen, ein. Diese Verbindungen für die Verbindung (B) werden geeigneterweise, je nach den gewünschten physikalischen Eigenschaften, ausgewählt und können allein oder in Kombination verwendet werden. Bei der Reaktion mit dem quaternären Ammoniumsalz auf der Oberfläche der feinen Mikrogeleilchen kann die Menge der Verbindung (B) 1 bis 100 mol.-%, bezogen auf die quaternären Ammoniumsalze, betragen.

- Diese Reaktion wird vollendet, indem man eine Epoxyverbindung mit einer Emulsion aus den feinen Mikrogeleilchen nur mischt und das Gemisch bei einer Temperatur zwischen 30 und 90°C, bevorzugt zwischen 60 und 80°C, für 2 Stunden oder mehr rührt. Diese Erfindung besitzt nämlich den Vorteil, daß die feinen Mikrogeleilchen sogar in einer wäßrigen Dispersion umgesetzt werden können.

- Die erfindungsgemäßen reaktiven Mikrogele werden als eine wäßrige Dispersion oder eine Dispersion in einem organischen Lösungsmittel, hergestellt durch Entfernen ihres gesamten oder teilweisen Wassergehaltes durch Azeotropbildung mit Benzolen, Alkoholen, Ketonen usw., zur Verfügung gestellt. Die reaktiven Mikrogele können in eine trockene Form durch ein übliches Verfahren umgewandelt werden, bevorzugt durch ein Verfahren, die Mikrogele zu koagulieren, anschließend das Koagulationsprodukt zu waschen, zu trocknen und zu vermahlen oder durch ein Sprühtrocknungsverfahren. Die Mikrogele können durch Salzpräzipitation unter Zugabe von Natriumchlorid koaguliert werden.

- Bei den erfindungsgemäßen reaktiven Mikrogele wird der Grad der Vernetzung innerhalb der feinen Mikrogeleilchen durch Auswahl der Monomeren mit einer polymerisierbaren Doppelbindung usw. kontrolliert, wobei dem Mikrogele an sich eine filmbildende Eigenschaft verliehen werden kann und es als Abdeckmaterial verwendet werden kann. Ferner ist es auch möglich, Harzmassen mit ausgezeichneten Eigenschaften zu erhalten, indem man zweckmäßigerweise die Grade der Vernetzung und funktionellen Gruppen auf der Oberfläche wählt und die entstandenen Mikrogele in die Harze einarbeitet.

Wasserlösliche, photohärtbare Harzmassen, die die erfindungsgemäß erhaltenen reaktiven Mikrogele enthalten, werden im folgenden erklärt.

- Eine photohärtbare Harzmasse, die reaktive Mikrogele enthält, wird mit UV-Strahlen, Elektronenstrahlen usw. vernetzt, nachdem ein Additiv, zum Beispiel ein Photopolymerisationsinitiator usw., ein anderes hydrophiles Harz und ein hydrophiles Monomeres hinzugefügt worden sind, sofern erforderlich. Der Gehalt der reaktiven Mikrogele in der photohärtbaren Harzmasse beträgt 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf ein wasserlösliches Harz. Die Vernetzung kann durch Bestrahlung ohne Verwendung irgendeines Photopolymerisationsinitiators stattfinden. Wenn UV-Strahlen eingestrahlt werden, kann jedoch die Effizienz der Vernetzung durch Zugabe eines geeigneten Photopolymerisationsinitiators verbessert werden. Beispiele für den Photopolymerisationsinitiator schließen Benzophenon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-morpholinopropanol-1 usw. ein. Diese Photopolymerisationsinitiatoren sind in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Harz, verwendbar. Beispiele für das oben erwähnte andere hydrophile Harz schließen Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Poly(meth)acrylat, Casein, Gelatine, Stärke, Polyvinylpyrrolidon, Poly(meth)acrylamid, Chitosan, ein Polymeres mit einer quaternären Ammoniumsalzgruppe und dergleichen ein. Beispiele für das hydrophile Monomere schließen N,N-Methylenbis(meth)acrylamid, 1,2-Di(meth)acrylamid-ethylenglykol, N,N-Oxymethylenbisacrylamid, (Meth)acrylamid, Vinylpyrrolidon, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Polyoxyethylen(meth)acrylat, Polyoxyethylendi(meth)acrylat und dergleichen ein. Um dem erfindungsgemäßen Harz verschiedene Funktionen zu verleihen, ist es ferner möglich, einen Farbstoff, ein Extenderpigment, ein Schmiermittel, einen Weichmacher, einen Stabilisator, ein Flammenschutzmittel, ein Entschäumungsmittel, ein Antioxidans, einen Sterilisator, elektrisch leitendes Material, magnetisches Material usw. einzuarbeiten.

- Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung von Mikrogelele zur Verfügung gestellt, welches es ermöglicht, eine Vielzahl von funktionellen Gruppen an die Oberfläche jedes der feinen Mikrogeleilchen ohne Isolierung der feinen Mikrogeleilchen aus einer wäßrigen Dispersion quantitativ zu befestigen.

Ferner wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Mikrogelele zur Verfügung gestellt, worin der Vernetzungsgrad innerhalb jedes der feinen Mikrogeleilchen kontrolliert werden kann, um die Mikrogeleilchen an sich als Abdeckmaterial geeignet zu machen.

Erfindungsgemäß wird auch eine Harzmasse, die die erfindungsgemäß gebildeten Mikrogele enthält, zur Verfügung gestellt. Diese Harzmasse verbessert verschiedene Eigenschaften von Harzmassen, wie Photosensitivität, Wasserbeständigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit usw., indem man funktionelle Gruppen, die auf der Oberfläche des Mikrogels befestigt werden, geeignet auswählt. Eine Harzmasse, die Mikrogele mit einer (Meth)acrylgruppe als funktionelle Gruppe auf der Oberfläche trägt, eignet sich beispielsweise als photosensitives Material, insbesondere für eine Überzugsmasse, Druckfarbe, photohärtbare Klebstoffe, Drucksubstrate, Maschinenplatten usw.

Die folgenden Beispiele erläutern das Verfahren zur Herstellung von reaktiven Mikrogelelen und Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften von Harzen, die die reaktiven Mikrogele enthalten. Bei den Beispielen steht Teil für Gew.-Teil und % für Gew.-%.

Beispiel 1

Verfahren zur Herstellung von reaktiven Mikrogelelen

I. Wäßrige Lösung eines kationischen Polymer-Emulgators

100 Teile Butylmethacrylat, 100 Teile 2-Dimethylaminoethylmethacrylat und 200 Teile 2-Propanol wurden in einem 2-l-Reaktor unter Stickstoffatmosphäre unter Rühren auf 80°C erhitzt. 1 Teil Azobisisobutyronitril (im folgenden als AIBN abgekürzt) wurde hinzugefügt, und das Gemisch wurde bei obiger Temperatur 1 Stunde lang gehalten. Anschließend wurden 0,2 Teile AIBN alle 30 Minuten 5mal hinzugefügt, während das Gemisch bei 80°C gehalten wurde. Das entstandene Reaktionsprodukt wurde weitere 3 Stunden nach der letzten Zugabe von AIBN bei 80°C gehalten, um die Polymerisation zu vollenden. Das Produkt wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, anschließend wurden 38,2 Teile Essigsäure hinzugefügt, und das Gemisch wurde eine Zeit lang gerührt. Anschließend wurden 1000 Teile Wasser hinzugefügt, und das Gemisch wurde erhitzt, um 2-Propanol azeotrop zu entfernen, wobei eine wäßrige Lösung eines kationischen Polymer-Emulgators erhalten wurde. Anschließend wurde ein Teil des Wassers durch Destillation entfernt, um diese Emulgator-Lösung auf einen Feststoffgehalt von 20% einzustellen.

II. Reaktive Mikrogele

27 Teile Styrol, 3 Teile Divinylbenzol, 75 Teile einer wäßrigen Lösung des kationischen Polymer-Emulgators und 185 Teile deionisiertes Wasser wurden in einen 500-ml-Reaktor unter Stickstoffatmosphäre unter Rühren auf 65°C erhitzt. 8 Teile einer 3%igen wäßrigen Lösung von 2,2-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid (im folgenden als AAPD abgekürzt) wurden hinzugefügt, und sofort wurde das Gemisch bei 80°C erhitzt und bei dieser Temperatur 2 Stunden lang gehalten. Anschließend wurden 2 Teile einer 3%igen Lösung von AAPD hinzugefügt, und nach der Zugabe wurde das entstandene Reaktionsgemisch bei 80°C gehalten, um die Polymerisation zu vollenden (für nichtreaktive feine Mikrogeleilchen). Der Teilchendurchmesser davon wurde mittels eines optischen Streuverfahrens gemessen und sollte etwa 50 nm betragen. Die entstandene wäßrige Mikrogele-Dispersion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht stehengelassen. Anschließend wurden 2,7 Teile Glycidylmethacrylat zugesetzt, und das Gemisch wurde unter Luft auf 80°C erhitzt. Das entstandene Reaktionsgemisch wurde bei 80°C 4 Stunden lang gehalten, um die Reaktion zu vollenden (für reaktive Mikrogele).

Beispiele 2 bis 3 und Vergleichsbeispiele 1 bis 2

Die reaktiven Mikrogele mit einer Methacrylgruppe auf der Oberfläche, synthetisiert in Beispiel 1, wurden einem nichtphotosensitiven Acrylharz (Beispiel 2) und einem photosensitiven Acrylharz (Beispiel 3) zugesetzt, um Veränderungen in der Zugfestigkeit zu untersuchen. Das nach Beispiel 1-I synthetisierte kationische Polymer wurde als das obige nichtphotosensitive Acrylharz verwendet. Ferner wurde als photosensitives Acrylharz ein Polymeres, hergestellt durch Modifizieren von 5% der quaternären Ammoniumgruppen des obigen kationischen Polymeren mit Glycidylmethacrylat, verwendet.

Komponente	Gewicht (g)
wäßrige Lösung von 20% Acrylharz	10
wäßrige Dispersion von 15% reaktivem Mikrogele	3,3
Photopolymerisationsinitiator (Darocure 2959, Warenname, hergestellt von Merck Co.)	0,075

Die obigen Komponenten wurden gemischt und auf 60°C erhitzt. Das Gemisch wurde bis zur völligen Homogenität gerührt und bei 60°C gehalten. Das homogene Gemisch wurde in eine Teflonbox mit Innenlängen und -breiten von 9 cm und einer Tiefe von 3 mm gegeben, und die Box wurde horizontal gelagert, mit einer Schutzschicht bedeckt und bei Raumtemperatur stehengelassen, bis sich auf der Oberfläche ein Film gebildet hat. Nach Bildung des Films wurde die Box in einen Ofen bei 60°C gegeben, um den Film über Nacht zu trocknen. Der entstandene trockene Film besaß eine Dicke von etwa 0,2 mm. Der Film wurde in Streifen mit einer Breite von 1 cm geschnitten, um die Zugfestigkeit zu messen. Das obige Vorgehen wurde wiederholt, mit

der Ausnahme, daß die nichtreaktiven Mikrogelteilchen, erhalten nach Beispiel 1-II, dem obigen nichtphotosensitiven Acrylharz oder dem photosensitiven Acrylharz hinzugefügt wurden, und die entstandenen Filme wurden auf ihre Zugfestigkeit gemessen. Tabelle 1 zeigt Veränderungen in der Zugfestigkeit der Filme, die durch Einarbeiten der reaktiven Mikrogelteilchen oder der nichtreaktiven Mikrogelteilchen in das nichtphotosensitive Acrylharz oder das photosensitive Acrylharz und Unterwerfen des entstandenen Films einer Bestrahlung mit 100 mJ-UV-Strahlen oder keiner Bestrahlung erhalten worden sind.

Tabelle 1

Probe	Zugfestigkeit (kg/cm ²) keine UV-Bestrahlung	UV-Bestrahlung
Beispiel 2 (nichtphotosensitives Harz + reaktive Mikrogele)	10,5	22,9
Beispiel 3 (photosensitives Harz + reaktive Mikrogele)	9,8	102,1
Vergleichsbeispiel 1 (nichtphotosensitives Harz)	10,2	9,5
(nichtphotosensitives Harz + nichtreaktive Mikrogele)	8,9	8,8
Vergleichsbeispiel 2 (photosensitives Acrylharz)	5,8	52,7
(photosensitives Harz + nichtreaktive Mikrogele)	8,3	64,9

Beispiel 4

27 Teile Styrol, 3 Teile Divinylbenzol, 75 Teile einer wäßrigen Lösung des in Beispiel 1 erhaltenen kationischen Polymer-Emulgators und 185 Teile deionisiertes Wasser wurden in einem 500-ml-Reaktor unter Stickstoffstrom unter Rühren auf 80°C erhitzt. 8 Teile einer 3%igen wäßrigen Lösung von AAPD wurden zugesetzt, und diese Temperatur des Gemisches wurden 2 Stunden gehalten. Anschließend wurden 2 Teile einer 3%igen wäßrigen Lösung aus AAPD hinzugefügt, und anschließend wurde das entstandene Gemisch bei 80°C gehalten, um die Reaktion zu vollenden. Die entstandene wäßrige Dispersion aus Mikrogelteilchen wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht stehengelassen. Anschließend wurden 1,4 Teile Glycidol zugesetzt, und das Gemisch wurde unter Luft und Hitze bei 80°C 4 Stunden gehalten, um reaktive Mikrogele mit einer Hydroxylgruppe zu ergeben.

Beispiel 5

Beispiel 4 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß 2,5 Teile Epoxysuccinat anstelle von 1,4 Teilen Glycidol verwendet wurden, wobei reaktive Mikrogele mit einer Carboxylgruppe erhalten wurden.

Beispiel 6

Verfahren zur Herstellung von reaktivem Mikrogel

I. Kationischer Polymer-Emulgator

100 Teile Hexylmethacrylat, 100 Teile 2-Dimethylaminoethylmethacrylat und 200 Teile 2-Propanol wurden in einem 2-l-Reaktor unter Stickstoffatmosphäre unter Rühren auf 80°C erhitzt. 1,6 Teile AIBN wurden zugesetzt, und das Gemisch wurde bei 80°C 2 Stunden lang gehalten. Anschließend wurden 0,4 Teile AIBN hinzugefügt, und das entstandene Reaktionsgemisch wurde bei 80°C 4 Stunden gehalten, um die Polymerisation zu vollenden. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, anschließend wurde ein Gemisch aus 38,2 Teilen Essigsäure mit 1000 Teilen Wasser hinzugefügt, und das entstandene Gemisch wurde erhitzt, um 2-Propanol und Wasser azeotrop zu entfernen und den Feststoffgehalt der entstandenen Emulgator-Lösung auf 20% einzustellen.

II. Reaktiver (photosensitiver) kationischer Polymer-Emulgator

Glycidylmethacrylat (18,1 Teile) wurde dem kationischen Polymer-Emulgator, synthetisiert in Beispiel 6-I, hinzugefügt, und das Gemisch wurde auf 70°C unter Luftatmosphäre erhitzt und 2 Stunden gehalten, um einen photosensitiven kationischen Polymer-Emulgator mit Methacrylgruppen zu ergeben.

III. Nichtreaktive Mikrogelteilchen

12 Teile Butylmethacrylat, 15 Teile Ethylhexylmethacrylat, 3 Teile Neopentylglykol-dimethacrylat, 75 Teile einer wäßrigen Lösung des reaktiven kationischen Polymer-Emulgators, synthetisiert in Beispiel 6-II, und 585 Teile deionisiertes Wasser wurden in einem 500-ml-Reaktor unter Stickstoffatmosphäre unter Rühren auf 80°C erhitzt. 8 Teile einer 3%igen wäßrigen Lösung aus Azobisamidinopropan-dihydrochlorid (im folgenden als AAPD abgekürzt) wurden hinzugefügt, und das Gemisch wurde bei 80°C 2 Stunden lang gehalten. Anschließend wurden 2 Teile einer wäßrigen Lösung aus 3% AAPD hinzugefügt. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei 80°C 4 Stunden lang gehalten, um die Polymerisation zu vollenden. Der Durchmesser der entstandenen Mikrogelteilchen wurde mittels eines optischen Streuverfahrens gemessen und sollte etwa 50 nm betragen.

IV. Reaktive Mikrogele

Eine wäßrige Dispersion aus den in Beispiel 6-III synthetisierten nichtreaktiven Mikrogelteilchen wurde über Nacht stehengelassen. Anschließend wurden 2,7 Teile Glycidylmethacrylat zugesetzt, und das Gemisch wurde auf 70°C unter Luftatmosphäre erhitzt, und das Reaktionsprodukt wurde bei dieser Temperatur 2 Stunden gehalten, um die Reaktion zu vollenden.

V. Bewertung der reaktiven Mikrogele

Die nichtreaktiven Mikrogelteilchen in Beispiel 6-III (Vergleichsbeispiel 3) und die reaktiven Mikrogelteilchen nach Beispiel 6-IV (Beispiel 6) wurden je in den in Beispiel 6-II synthetisierten photosensitiven kationischen Polymerisations-Emulgatoren dispergiert, und anschließend wurde 4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)-keton (Darocure 2959, Warenname, hergestellt von Merck Co.) als Photopolymerisationsinitiator in einer Menge von 3%, bezogen auf die Dispersionen, jeder der Dispersionen zugesetzt, um nach einem Gießverfahren Mikrogel-Dispensionsfilme mit einer Dicke von etwa 300 µm zu bilden. Die Filme wurden mit UV-Strahlen bei 200 mJ/cm² bestrahlt. Die Filme wurden in deionisiertes Wasser oder Methylethylketon bei Raumtemperatur 3 Stunden eingetaucht, und ihre Gewichtszunahmen wurden bestimmt, um ihre Beständigkeit gegenüber Wasser und Lösungsmittel zu bewerten.

Zusätzlich wurde das obige Verfahren zur Bildung eines Films wiederholt, mit der Ausnahme, daß kein Mikrogel zugesetzt worden war, und die Beständigkeit des Films gegenüber Wasser und Lösungsmittel wurde auch wie im Vergleichsbeispiel 4 bewertet. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 2

Probe	Beständigkeit gegenüber Wasser	gegenüber Lösungsmittel
Referenz	52%	75%
nichtphotosensitives Mikrogel	42%	102%
photosensitives Mikrogel	32%	48%

Wie aus der obigen Tabelle 2 hervorgeht, zeigten die nichtreaktiven (nichtphotosensitiven) Mikrogele verbesserte Beständigkeit gegenüber Wasser, aber geringere Beständigkeit gegenüber Lösungsmittel. Im Gegensatz dazu waren die reaktiven (photosensitiven) Mikrogele sowohl in der Beständigkeit gegenüber Wasser als auch gegenüber Lösungsmittel hervorragend.

Beispiel 7

27 Teile Butylacrylat, 3 Teile Ethylenglykol-dimethacrylat, 75 Teile einer wäßrigen Lösung des nach Beispiel 6-I synthetisierten kationischen Polymerisations-Emulgators und 185 Teile deionisiertes Wasser wurden in einem 500-ml-Reaktor unter Stickstoffstrom unter Rühren auf 80°C erhitzt. 8 Teile einer 3% wäßrigen Lösung aus AAPD wurden hinzugefügt, und das Gemisch wurde bei der obigen Temperatur 2 Stunden lang gehalten. Anschließend wurden 2 Teile einer 3%igen wäßrigen Lösung aus AAPD hinzugefügt, und das Reaktionsgemisch wurde bei 80°C gehalten, um die Reaktion zu vollenden. Die entstandene wäßrige Mikrogel-Dispersion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht stehengelassen, anschließend wurden 1,4 Teile Glycidol hinzugefügt, und das Gemisch wurde unter Luftstrom und Hitze bei 70°C 2 Stunden lang gehalten, um reaktive Mikrogele mit Hydroxylgruppen zu ergeben.

Beispiel 8

Beispiel 6 wurde wiederholt, um reaktive Mikrogele, die Carboxylgruppen enthalten, zu ergeben, mit der Ausnahme, daß 2,5 Teile Epoxybernsteinsäure anstelle von 1,4 Teilen Glycidol nach Beispiel 6-III verwendet wurden.

Beispiel 9 und Vergleichsbeispiel 5

Glycidylmethacrylat (72,4 Teile) wurde dem nach Beispiel 6-II synthetisierten photosensitiven kationischen Polymer-Emulgator hinzugefügt, und das Gemisch wurde bei 70°C 2 Stunden lang gerührt, um Glycidylmethacrylat mit allen quaternären Ammoniumsalzgruppen umzusetzen, wodurch ein wasserlösliches photosensitives Polymeres hergestellt wurde.

2 Teile des wasserlöslichen photosensitiven Polymeren, 40 Teile der reaktiven Mikrogel-Dispersion (mit einem Feststoffgehalt von 20%), erhalten nach Beispiel 6-IV, und 0,5 Teile Darocure 2959 (Warenname, hergestellt von Merck Co.) wurden gemischt und zu Harzfolien mit einer Dicke von etwa 1 mm nach einem Gießverfahren verarbeitet. Diese Harzfolien und im Handel erhältliche Harzfolien (photosensitive Harzfolien, gebildet aus einem Acryl-Monomeren mit einer Seitenkette aus einer Acetylgruppe aus partiell verseiftem Polyvinylacetat, Warenname NAPP, hergestellt von Nippon Paint K.K., Vergleichsbeispiel 5) wurden mit UV-Strahlen bei 500 mJ/cm² bestrahlt und in deionisiertes Wasser bei Raumtemperatur (25°C) eingetaucht, um ihre Gewichtszunahmen zu untersuchen. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 3

Probe	erfindungsgemäße Folien	im Handel erhältliche Folien
Eintauchzeit		
1 Stunde	5%	18%
2 Stunden	6%	25%
3 Stunden	7%	29%
4 Stunden	8%	35%

Beispiel 10

I. Das Verfahren nach Beispiel 6 wurde wiederholt, um reaktive Mikrogele zu bilden, mit der Ausnahme, daß die Menge (12 Teile) Butylmethacrylat in 28,5 Teile geändert wurde und daß 15 Teile Ethylhexylmethacrylat in 1,5 Teile Ethylenglykol-dimethacrylat geändert wurden.

II. 3% Darocure 2959 (Warenname, hergestellt von Merck Co.) wurden einer wäßrigen Dispersion des oben erhaltenen reaktiven Mikrogels zugesetzt, um Mikrogel-Dispersionsfilme mit einer Dicke von 300 µm zu bilden. Die Filme wurden mit 1200 mJ UV-Strahlen bestrahlt und anschließend in deionisiertes Wasser oder Isopropylalkohol bei Raumtemperatur (25°C) eingetaucht, um ihre Gewichtszunahmen zu untersuchen.

Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 4

	Aufnahmefähigkeit gegenüber Wasser	gegenüber Alkohol
Eintauchzeit		
1 Stunde	5,4	11,2
2 Stunden	6,2	17,0
3 Stunden	6,2	21,0
4 Stunden	6,1	24,0

Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung von reaktiven Mikrogelelen mit funktionellen Gruppen auf einer Oberfläche jedes der feinen Mikrogelteilchen, dadurch gekennzeichnet, daß man feine Mikrogelteilchen (A), die aus einem Monomeren mit einer polymerisierbaren Doppelbindung unter Verwendung einer Verbindung, die ein quaternäres Ammoniumsalz enthält, als Emulgator durch Emulsionspolymerisation synthetisiert worden sind, mit einer Verbindung (B), die im Molekül eine Epoxygruppe, die mit dem quaternären Ammoniumsalz reagiert, und mindestens eine andere reaktive funktionelle Gruppe als die Epoxygruppe enthält, umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung, die das quaternäre Ammoniumsalz enthält, durch Neutralisation einer Verbindung mit einer tertiären Aminogruppe mit einer Säure hergestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung, die das quaternäre Ammoniumsalz enthält, ein Gemisch aus einer Verbindung, die ein Ammoniumsalz enthält, und einer Verbindung, die ein Ammoniumsalz und eine reaktive Doppelbindung enthält, ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die andere funktionelle Gruppe als die Epoxygruppe in der Verbindung (B) eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die andere funktionelle Gruppe als die Epoxygruppe in der Verbindung (B) eine Hydroxylgruppe ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die andere funktionelle Gruppe als die Epoxygruppe in der Verbindung (B) eine Carboxylgruppe ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die feinen Mikrogelteilchen (A) ein quaternäres Ammoniumsalz auf einer Oberfläche jedes der feinen Teilchen tragen.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) in einer Menge von 1 bis 100 mol-%, bezogen auf das quaternäre Ammoniumsalz, vorhanden ist. 5
9. Härtbare Harzmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie die reaktiven Mikrogele nach Anspruch 1 und ein Harz umfaßt.
10. Härtbare Harzmasse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie photohärtbar ist.
11. Härtbare Harzmasse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie hitzhärtbar ist. 10
12. Härtbare Harzmasse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven Mikrogele in einer Menge von 20 bis 90 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Harzes, enthalten sind.
13. Härtbare Harzmasse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie wasserlöslich und photohärtbar ist.
14. Härtbare Harzmasse nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin ein Photopolymerisationsinitiator in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Harzes, enthalten ist. 15
15. Härtbare Harzmasse nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß weiter ein hydrophiles Monomeres und/oder ein wasserlösliches Harz enthalten ist. 20

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —